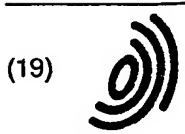


15



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 002 829 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(51) Int. Cl.⁷: C08J 9/00, C08J 9/16
// C08L25/06

(21) Anmeldenummer: 99121808.2

(22) Anmeldetag: 04.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.11.1998 DE 19852683

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Glück, Guiscard, Dr.
55129 Mainz (DE)
• Hahn, Klaus, Dr.
67281 Kirchheim (DE)
• Dietzen, Franz-Josef, Dr.
67071 Ludwigshafen (DE)
• Ehmann, Gerd, Dr.
67146 Deidesheim (DE)

(54) Gefüllte schäumbare Polystyrol-Partikel

(57) Die Erfindung betrifft teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die einen Feststoff mit einer mittleren Teilchengröße von mehr als 50 µm bzw. bei nadelförmiger Gestalt eine Länge von mehr als 20 µm enthalten, sowie daraus herstellbare offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe mit einem Offenzelligkeitsgrad von 5 bis 100 %.

⇒ Teilchengröße > 50 µm

mit ... fließen ...
...

EP 1 002 829 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate (EPS-Partikel), sowie daraus durch Verschäumen herstellbare offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe.

[0002] Offenzellige Schaumstoffe zeichnen sich gegenüber geschlossenzelligen Schaumstoffen durch eine bessere Schallisolierung und erhöhte Flüssigkeitsaufnahme aus, was in manchen Anwendungsfällen von Vorteil sein kann. Offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe sind bisher noch nicht bekannt geworden. Da aber zu erwarten ist, daß sie weitere vorteilhafte Eigenschaften, z.B. gute Wärmeisolierung aufweisen, besteht ein Bedürfnis nach derartigen Schaumstoffen.

[0003] Die Patentanmeldung WO 96/34039 beschreibt offenzellige, mikrozelluläre Polystyrolschaumstoffe mit einer mittleren Zellgröße von 70 µm oder weniger. Es handelt sich dabei nicht um Partikelschaumstoffe, sondern um direkt durch Schaumextrusion hergestellte Schaumstoffe. In den Beispielen sind zahlreiche Schaumstoffe beschrieben, dabei ist die niedrigste Dichte 29,12 g/l, die höchste Zellgröße 68 µm, und der niedrigste Offenzelligkeitsgrad beträgt 84,1 %. Die Schaumstoffe werden durch Extrusion von Polystyrol und Treibmitteln in Gegenwart von feinteiligen Ruß- oder Graphitpartikeln hergestellt. Letztere wirken als Keimbildner und sind verantwortlich für die geringe Zellgröße. Die Offenzelligkeit der Schaumstoffe rührt her vom Aufplatzen der feinen Zellen beim Auspressen der Polymerschmelze aus der Extruderdüse. Die offenzelligen, mikrozellulären Schaumstoffe nach WO 96/34039 sollen, insbesondere wenn sie evakuiert sind, eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, andere vorteilhafte Eigenschaften sind nicht beschrieben.

[0004] In den Patentanmeldungen PCT/EP 97/02457 und PCT/EP 97/02458 wird vorgeschlagen, Graphitpartikel in teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate einzuarbeiten, wodurch die Wärmeleitfähigkeit von daraus hergestellten Schaumstoffen herabgesetzt werden kann. Die dabei eingesetzten Graphitpartikel weisen eine Partikelgröße von vorzugsweise 1 bis 50 µm auf; derartige EPS-Partikel ergeben aber beim Verschäumen und Versintern keine offenzelligen Schaumstoffe mit einem Offenzelligkeitsgrad von mehr als 5 %.

[0005] Gegenstand der Erfindung sind EPS-Partikel, die 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Feststoffs enthalten, der in Wasser und in Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen unlöslich ist und eine mittlere Teilchengröße von mehr als 50 µm bzw. bei nadelförmiger Gestalt eine Länge von mehr als 20 µm hat.

[0006] Die Feststoffe sollen unlöslich sein, d.h., sie dürfen bei der bevorzugten Herstellung der EPS-Partikel durch Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von Pentan nicht in Wasser, Styrol oder Pentan sich lösen oder darin anquellen. Die

mittlere Teilchengröße wird mittels Fraunhofer-Beugung ermittelt; unter Teilchengröße der längste Teilchendurchmesser. Die mittlere Teilchengröße soll mehr als 50 µm, vorzugsweise 60 bis 200 µm und insbesondere 80 bis 160 µm betragen. Bei nadelförmigen Feststoffen, d.h. solchen mit einem Länge: Durchmesser-Verhältnis von mehr als 5:1, soll die Länge mehr als 20 µm, vorzugsweise mehr als 40 µm, insbesondere mehr als 50 µm betragen.

[0007] Bevorzugte Feststoffe sind Graphitpartikel und hydrophobierte Glasfasern, daneben sind auch hydrophobierte Silikate, Metallpigmente und Metalloxide geeignet, ferner Kunststoffharze, die vorzugsweise aus vernetzten Polymeren bestehen.

[0008] Die erfindungsgemäßen EPS-Partikel enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder α -Methylstyrol.

[0009] Bevorzugt werden die EPS-Partikel hergestellt durch Polymerisation von Styrol, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20 % seines Gewichts an Comonomeren, in wässriger Suspension in Gegenwart des Feststoffs und unter Zusatz von Treibmitteln vor, während oder nach der Polymerisation.

[0010] Bei dieser Suspensionspolymerisation können die üblichen Hilfsmittel, wie z.B. Peroxid-Initiatoren, Suspensionsstabilisatoren, Treibmittel, Kettenüberträger, Expandierhilfsmittel, Keimbildner und Weichmacher zugesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Zusatz von Flammenschutzmitteln, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-% und von Flammschutzsynergisten in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das resultierende Styrolpolymerisat. Bevorzugte Flammenschutzmittel sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan und Pentabromphenylallylether. Geeignete Synergisten sind C-C- oder O-O-labile organische Verbindungen, wie Dicumyl und Dicumylperoxid. Treibmittel werden in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Styrolpolymerisat zugesetzt. Man kann sie vor, während oder nach der Polymerisation der Suspension zusetzen. Geeignete Treibmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 5 Kohlenstoffatome. Es ist vorteilhaft, als Suspensionsstabilisatoren anorganische Pickering-Dispergatoren, z.B. Magnesiumpyrophosphat oder Calciumphosphat einzusetzen.

[0011] Die im Verlauf der Suspensionspolymerisation zugesetzten Feststoffpartikel werden vorher zweckmäßigerweise in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt in Styrol suspendiert. Besonders günstig ist es, als Suspensionsmittel eine Lösung von Polystyrol in Styrol einzusetzen. Möglich ist auch die Zudosierung von Graphit als Polystyrolbatch. Das Gewichtsverhältnis Feststoff zu Suspensionsmittel beträgt dabei vorzugsweise 80 : 20 bis 20 : 80, insbesondere etwa 50 : 50.

[0012] Die Feststoffsuspension wird dem Polymerisationsansatz bei einem Monomerenumsatz zwischen 10 und 100 %, vorzugsweise zwischen 20 und 90 % und insbesondere zwischen 25 und 75 % zugesetzt.

[0013] Grundsätzlich kann man die erfindungsgemäßen EPS-Partikel auch dadurch herstellen, daß man die Feststoffpartikel in einem Extruder in eine Schmelze von Polystyrol und Treibmittel einarbeitet und den ausgepreßten Strang granuliert. Ein Aufschäumen erfolgt dabei nicht.

[0014] Die expandierbaren, Feststoffpartikel enthaltenden Styrolpolymerisate können zu offenzelligen Polystyrolschaumstoffen verarbeitet werden.

[0015] Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern. Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

[0016] Es wird angenommen, daß beim Verschäumen der EPS-Partikel die sich bildenden Zellmembranen durch die relativ großen Feststoffpartikel zerstört werden, so daß offene Zellen entstehen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe mit einer Dichte von 5 bis 50 g/l, vorzugsweise 10 bis 25 g/l, einer mittleren Zellgröße von 50 bis 1000 µm, vorzugsweise 75 bis 750 und insbesondere 100 bis 500 µm und einem Offenzelligkeitsgrad von 5 bis 100 %, vorzugsweise 10 bis 95 % und insbesondere 20 bis weniger als 70 %.

[0018] Die offenzelligen Polystyrolpartikelschaumstoffe liegen - im Gegensatz zu den mikrozellulären Schaumstoffen nach WO 96/34 039 - im allgemeinen nicht in evakuierter Form vor.

[0019] Die Zellgröße wird durch Ausmessen und Auszählen der Zelldurchmesser an Mikrotom-Schnitten der Schaumstoffe gemessen; der Offenzelligkeitsgrad wird nach ASTM D 2856-87, Verfahren C mit einem Accupyc 1330-Gerät bestimmt.

[0020] Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe zeichnen sich außer durch eine hervorragende Wärmeisolierung auch durch günstige Schallisolierungseigenschaften und durch eine geringe Schwindung aus. Letzteres ist wichtig bei der Herstellung von größeren Formteilen, z.B. bei Schaumstoffblöcken, die nach der Entnahme aus dem Formteilautomaten oft zur Bildung von Einfallstellen neigen und auch noch nach Tagen schwinden. Aufgrund ihrer Offenzelligkeit können sie Flüssigkeiten aufnehmen und sind daher als Drainageplatten geeignet und können z.B. zum Absorbieren von Öl bei Tankerunfällen verwendet werden.

Beispiel 1

[0021] In 18,4 kg Styrol werden 61,0 g Dicumylper-

oxid, 40,0 g Dicumyl, 15 g Hexabromcyclododecan und 20,2 g Dibenzoylperoxid gelöst. Die organische Phase wird in 20,0 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 35,0 g Natriumpyrophosphat und 70,0 g Magnesiumsulfat (Bittersalz). Man erhitzt die Suspension auf 80°C. Nach 110 Minuten bei einem Styrolumsatz von etwa 30 % werden 1000 ml Styrol zudosiert, in welchem 650 g Graphit mit einer mittleren Partikelgröße von 75 µm (KP 99,5; Graphitwerk Kropfmühl), suspendiert sind. Nach weiteren 30 Minuten wird 1,8 g Emulgator K 30 (Bayer AG) zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wird 1,60 kg Pentan nachdosiert und bei 125°C auspolymerisiert. Die erhaltenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen werden abdekantiert, gewaschen und getrocknet. Sie werden nach üblichem Verfahren zu Schaumpartikeln verschäumt, die zu einem Schaumstoffblock der Dichte von 10 g/l versintert werden. Die mittlere Zellgröße beträgt 300 µm, der Offenzelligkeitsgrad etwa 20 %.

Beispiel 2

[0022] In 18,4 kg Styrol werden 61,0 g Dicumylperoxid, 40,0 g Dicumyl, 15 g Hexabromcyclododecan und 20,2 g Dibenzoylperoxid gelöst. Die organische Phase wird in 20,0 l vollentsalztes Wasser in einem 50 l Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 35,0 g Natriumpyrophosphat und 70,0 g Magnesiumsulfat (Bittersalz). Man erhitzt die Suspension auf 80°C. Nach 110 Minuten werden 1000 ml Styrol zudosiert. Das Styrol enthält 650 g silylierte Glasfasern (Faserdurchmesser circa 3 µm, Faserlänge ca. 100 µm), d.h. 3 % bezogen auf die gesamte organische Phase. Nach weiteren 30 Minuten wird 1,8 g Emulgator K 30 (Bayer AG) zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wird 1,60 kg Pentan nachdosiert und bei 130°C auspolymerisiert. Die entstandenen EPS-Partikel werden wieder zu einem offenzelligen Schaumstoff verarbeitet.

Patentansprüche

1. Telichenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate (EPS-Partikel), die 1 bis 25 Gew.-% eines Feststoffs enthalten, der in Wasser und in Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 10 C-Atomen unlöslich ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff eine mittlere Teilchengröße von mehr als 50 µm bzw. bei nadelförmiger Gestalt eine Länge von mehr als 20 µm hat.
2. EPS-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff hydrophobisierte Silikate, hydrophobisierte Glasfasern, Kunststoffharze, hydrophobe Metallpigmente, hydrophobe Metalloxide oder Graphitpartikel sind.
3. Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Polystyrol-Partikelschaumstoffen durch Verschäumen und

Versintern der EPS-Partikel nach Anspruch 1.

4. Offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dichte von 5 bis 50 g/l, eine mittlere Zellgröße von 50 bis 1000 μm und einen Offenzelligkeitsgrad von 5 bis 100 % aufweisen. 5
5. Offenzellige Polystyrol-Partikeischaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht evakuiert sind. 10
6. Offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dichte von 10 bis 25 g/l aufweisen. 15
7. Offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine mittlere Zellgröße von 80 bis 500 μm aufweisen. 20
8. Offenzellige Polystyrol-Partikelschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Offenzelligkeitsgrad von 20 bis weniger als 70 % aufweisen. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 1808

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 474 048 A (TREMENTOZZI QUIRINO A ET AL) 21. Oktober 1969 (1969-10-21)	1,2	C08J9/00
A	* Beispiel 2 *	3-8	C08J9/16
	* Ansprüche *		//C08L25/06

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 053 (M-063), 14. April 1981 (1981-04-14) & JP 56 010432 A (ACHILLES CORP), 2. Februar 1981 (1981-02-02) * Zusammenfassung *	1,2	

X	DE 38 14 783 A (BASF AG) 9. November 1989 (1989-11-09) * Seite 2, Zeile 55-61 * * Ansprüche *	1,2	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		29. März 2000	Oudot, R
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : rechtsschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 1808

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3474048	A	21-10-1969	KEINE		
JP 56010432	A	02-02-1981	JP 1285041 C		09-10-1985
			JP 60005161 B		08-02-1985
DE 3814783	A	09-11-1989	JP 1318055 A		22-12-1989

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.